

Коэффициенты распределения РЗЭ в монацит–апатит–флюоритовой ассоциации в зависимости от концентрации HF и T–P–X параметров флюидов (термодинамическое моделирование)

Г. Р. Колонин, Г. П. Широносова

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, Новосибирск

shiron@igm.nsc.ru

Показана зависимость фазового состава равновесной ассоциации от исходной концентрации HF во флюиде в интервале температур 500–100°C. Оценены возможные коэффициенты распределения лантанидов и иттрия между РЗЭ-фторапатитом, РЗЭ-флюоритом и монацитом.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, монацит, апатит, флюорит, термодинамическое моделирование, фракционирование лантанидов, флюид

Ссылка: Колонин, Г. Р., Г. П. Широносова (2012), Коэффициенты распределения РЗЭ в монацит-флюорит-апатитовой ассоциации в зависимости от концентрации HF и T-P-X параметров флюидов (термодинамическое моделирование), *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

В связи с широкой распространенностью апатита и монацита в качестве аксессуарных минералов, геохимические особенности их состава активно обсуждаются в литературе. Отмечается тесная ассоциация апатита с монацитом, при этом либо монацитовые включения наблюдаются во фторапатите, либо фторапатитовые короны иногда с ксенотимом и алланитом являются результатом замещения монацита [Harlov et al., 2002; Broska et al., 2005; Sindern et al., 2012; Gasser et al., 2012]. В работе [Harlov et al., 2002] отчетливо показано, как под воздействием метаморфизирующих растворов первично обогащенный РЗЭ светлый апатит преобразуется в обедненный РЗЭ темный апатит с включениями монацита. Расчет по их данным отношения содержания Ce_2O_3 (вес. %) в этих включениях монацита к содержанию Ce_2O_3 в сингенетичном темном апатите дает величины порядка $(0.5-1.75) \cdot 10^3$. В настоящей работе приведены результаты термодинамического моделирования распределения РЗЭ между монацитом, флюоритом и апатитом в интервале температур 500–100°C (условия расчетов см. табл. 1) с помощью программного комплекса NCh [Шваров, 1999]. Рассмотрено воздействие близонейтральных хлоридно-карбонатно-фторидных растворов на монацит в присутствии кальцита. Детальное описание физико-химической модели и источники исходных термодинамических данных имеются в нашей предыдущей работе [Колонин, Широносова, 2011].

Таблица 1. P-T-X условия проведения термодинамических расчетов

T°C	500	400	300	200	100
P, бар	2000	1000	500	250	125
[NaCl], m	4	3.5	3	2.5	2
[H ₂ CO ₃], m	1.5	1.25	1	0.75	0.5
[HF], m	0.1–0.005	0.1–0.005	0.1–0.002	0.1–0.002	0.1–0.002
pH _{equilibrium}	5.9–6.3	5.6–6.0	5.5–5.7	5.8	6.5
pH _{neutral}	5.115	5.385	5.43	5.58	6.1

При расчетах РЗЭ-содержащие минералы рассматриваются как идеальные твердые растворы: монацит (LnPO_4), РЗЭ-флюорит ($\text{CaF}_2 - (\text{Ln}, \text{Y})\text{F}_3$) и РЗЭ-фторапатит ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} - (\text{Ln}, \text{Y})_3(\text{PO}_4)_3$), где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd. Следует заметить, что эта ассоциация в широком диапазоне исходной концентрации HF в близонейтральных растворах получена при 500-300°C, а при 200°C только в случае подкисления растворов. В близонейтральных условиях при 200°C заметно сужается интервал исходной концентрации HF (0.06–0.002 m), при которой устойчив фторапатит. На рис. 1 в качестве примера приведены диаграммы, показывающие количественные соотношения минералов в равновесной ассоциации при 500, 300 и 100°C.

КОЛОНИН И ДР.: КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Отчетливо видно, что при 100 °С поле устойчивости апатита еще более сужается, вместо него появляется ксенотим (УРО₄).

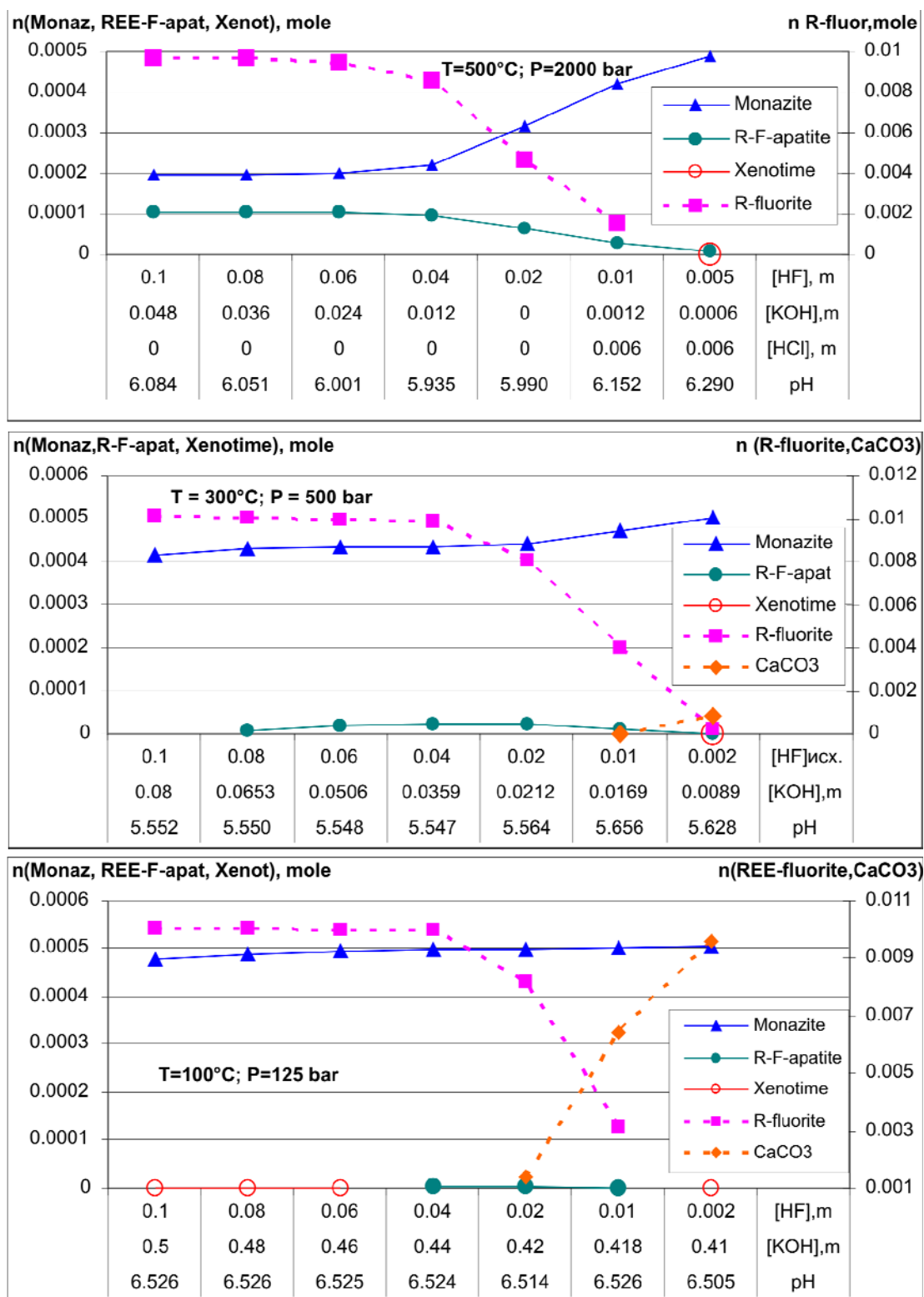


Рис. 1. Влияние исходной концентрации HF на фазовый состав в равновесной ассоциации РЗЭ-флюорит – РЗЭ-фторапатит –монацит в ходе охлаждения системы в интервале температур 500-100°С.

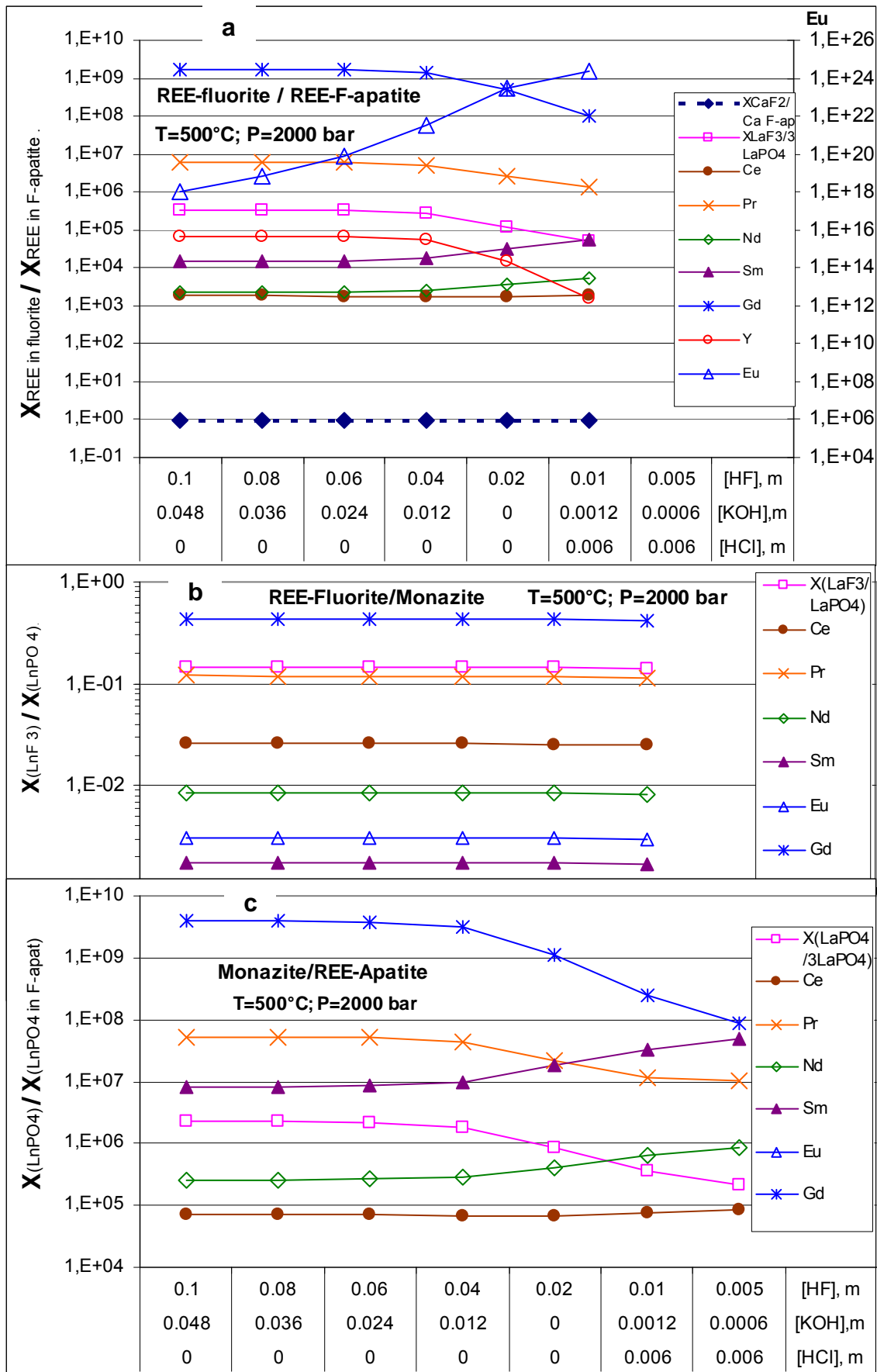


Рис. 2. Влияние исходной концентрации HF на коэффициенты распределения РЗЭ в равновесной ассоциации РЗЭ-флюорит – РЗЭ-фторапатит – монацит при температуре 500°C и давлении 2000 бар; X – мольная доля соответствующего компонента

КОЛОНИН И ДР.: КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

При рассмотрении распределения РЗЭ в равновесной ассоциации апатит-флюорит-монацит в зависимости от HF при постоянной температуре (для примера приведены диаграммы только для 500°C – рис. 2) только для Ce наблюдается постоянство коэффициента распределения между **флюоритом и фторапатитом** (диаграмма а). При 500, 400 и 300°C они составляют примерно 1800, 50 и 1 соответственно. Коэффициенты распределения остальных из рассмотренных РЗЭ оказываются постоянными только при высоких концентрациях фтора в системе (0.1–0.04*m*). Начиная с 0.04 *m* HF они монотонно понижаются с ее уменьшением, и только для Nd и Sm особенно при 500°C, а для Eu во всем интервале температур наблюдается возрастание коэффициентов распределения в паре флюорит/фторапатит. Заметим также, что с понижением температуры кривые зависимости их от концентрации HF заметно выполаживаются. При этом коэффициенты распределения всех лантанидов имеют значения больше единицы, т.е. они предпочитают концентрироваться во флюорите, а не в апатите. Коэффициенты распределения иттрия стоят особняком: они более заметно уменьшаются с понижением исходной концентрации HF по сравнению с La, Pr и Gd, а при 300°C во всем интервале концентраций HF становятся меньше единицы, это означает, что здесь иттрий предпочитает концентрироваться в апатите.

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения РЗЭ в паре флюорит/монацит

T°C	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
500	0.15	0.025	0.12	0.008	0.002	0.003	0.43
400	0.06	0.008	0.05	0.002	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	0.22
300	0.03	0.003	0.02	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0.12
200 _{acid}	0.008	0.0004	0.005	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0.06

Бросается в глаза практически постоянство коэффициентов распределения всех РЗЭ (от Ce до Gd) между **флюоритом и монацитом** во всем интервале концентраций HF (рис. 2, диаграмма б), их значения одинаковые как в слабощелочных, так и в слабокислых средах. При всех условиях значения коэффициентов ниже единицы и сохраняется следующий ряд их уменьшения: Gd > La > Pr > Ce > Nd > Eu > Sm. Прослеживается отчетливая зависимость коэффициентов распределения РЗЭ между флюоритом и монацитом от температуры (табл. 2).

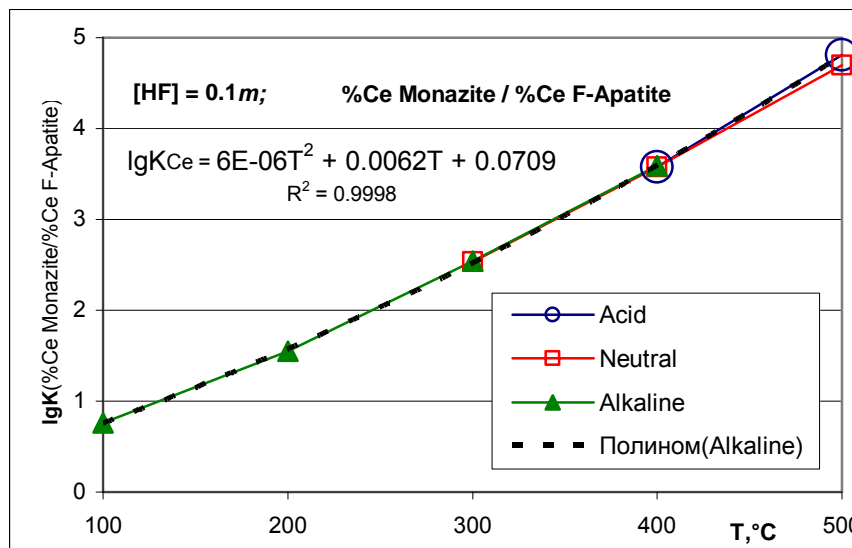


Рис. 3. Зависимость от температуры коэффициента распределения церия между монацитом и РЗЭ-фторапатитом для кислого, близнейтрального и щелочного растворов

Коэффициенты распределения РЗЭ в паре **монацит/фторапатит** (рис. 2, диаграмма с) везде значительно выше единицы и ведут себя аналогично коэффициентам в паре флюорит/фторапатит, т.е. при высоких концентрациях HF практически зависят только от температуры. Кривые же их зависимости от HF в области низких ее концентраций также

КОЛОНИН И ДР.: КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

выползаживаются с понижением температуры. При этом коэффициенты распределения Sm, Nd и Eu также как и в паре флюорит/фторапатит возрастают с понижением концентрации HF в отличие от La, Pr и Gd. Практически постоянным и зависящим только от температуры остается коэффициент распределения Ce.

На рис. 3 приведена зависимость от температуры весового коэффициента распределения Ce между монацитом и P3Э-фторапатитом для трех типов растворов: кислого с pH 4.7, близнейтрального – 7.1 и щелочного – 8.2. Уравнение полинома второй степени хорошо описывает данные для кислого и щелочного растворов и только для близнейтрального раствора при 500°C наблюдается незначительное отклонение. Таким образом, распределение церия между минералами рассматриваемой равновесной ассоциации может служить показателем температуры ее образования.

Работа выполняется при поддержке РФФИ, грант № 11-05-00662.

Литература

Колонин, Г. Р., Г. П. Широносова (2011). Зависимость состава монацита от концентрации HF и T-P-X параметров флюидов (термодинамическое моделирование), *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6037, <http://onznews.wdcb.ru/publications/v03/asepg11ru/2011NZ000167R.pdf>.

Шваров Ю.В. (1999). Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов, *Геохимия*, № 6, сс. 646–652.

Broska, I., C.T. Williams, M. Janak, G. Nagy (2005), Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia, *Lithos*, Vol. 82, pp. 71–83.

Gasser, D., E. Bruand, D. Rubatto, K. Stuwe (2012). The behavior of monazite from green schist facies phyllites to anatectic gneisses: An example from the Chugach Metamorphic Complex, southern Alaska, *Lithos*, Vol. 134–135, pp. 108–122.

Harlov D. E., U. B. Andersson, H-J. Forster, et al. (2002). Apatite–monazite relations in the Kiirunavaara magnetite–apatite ore, northern Sweden, *Chemical Geology*, Vol. 191 pp. 47–72.

Sindern S., A. Gerdes, Yu. L. Ronkin, et al. (2012). Monazite stability, composition and geochronology as tracers of Paleoproterozoic events at the eastern margin of the East European Craton (Taratash complex, Middle Urals), *Lithos*, Vol. 132–133, pp. 82–97.